

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07278718 A**

(43) Date of publication of application: **24 . 10 . 95**

(51) Int. Cl

**C22C 27/06**  
**C21D 1/00**

(21) Application number: **06065867**

(71) Applicant: **KUBOTA CORP**

(22) Date of filing: **04 . 04 . 94**

(72) Inventor:

**SHIDA YOSHIE**  
**KAWAI TORU**  
**SHINOZAKI TAKESHI**

(54) **SUPER-HEAT RESISTANT HIGH CR ALLOY AND  
HEARTH MEMBER OF STEEL HEATING  
FURNACE**

CONSTITUTION: This alloy has a compsn. contg.  $\approx$  70% Cr, each  $\leq$  2000ppm N and O and  $\leq$  8% Mo according to desire, and the balance substantially Fe. It is produced by executing melting refining in an Ar atmosphere and executing denitrifying-deoxidizing treatment by misch metal, Fe-Zr or the like.

(57) Abstract:

PURPOSE: To improve the high temp. properties (such as deformation resistance and oxidation resistance) of a heat resistant alloy useful as the hearth member (such as the skid button of a walking beam conveyer) of a steel heating furnace.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

**特開平7-278718**

(43)公開日 平成7年(1995)10月24日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 22 C 27/06  
C 21 D 1/00

識別記号 庁内整理番号

116 B

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3 O.L (全5頁)

(21)出願番号

**特願平6-65867**

(71)出願人 000001052

株式会社クボタ

大阪府大阪市浪速区敷津東一丁目2番47号

(72)発明者

至田 喜栄

大阪府枚方市中宮大池1丁目1番1号 株式会社クボタ枚方製造所内

(72)発明者

河合 徹

大阪府枚方市中宮大池1丁目1番1号 株式会社クボタ枚方製造所内

(72)発明者

篠崎 氷

大阪府枚方市中宮大池1丁目1番1号 株式会社クボタ枚方製造所内

(74)代理人

弁理士 宮崎 新八郎

(54)【発明の名称】 **超耐熱高Cr合金および鋼材加熱炉の炉床部材**

(57)【要約】

【目的】 鋼材加熱炉の炉床部材（例えばウォーキングビームコンベアのスキッドボタン）等として有用な耐熱合金の高温特性（耐変形性、耐酸化性等）の改良。

【構成】 Cr 7.0%以上、N、およびOはそれぞれ2.000 ppm以下、所望によりMo 8%以下を含有し、残部は実質的にFeからなる。溶解精錬をAr雰囲気で行い、ミッシュメタル、Fe-Zr等による脱窒・脱酸処理を施して製造される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Cr : 70%以上, N : 2000 ppm以下, O : 2000 ppm以下, 残部実質的にFeからなる超耐熱高Cr合金。

【請求項2】 Cr : 70%以上, Mo : 8%以下, N : 2000 ppm以下, O : 2000 ppm以下, 残部実質的にFeからなる超耐熱高Cr合金。

【請求項3】 請求項1または請求項2に記載の超耐熱高Cr合金からなる鋼材加熱炉の炉床部材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高温酸化性雰囲気で使用される部材、例えばウォーキングビーム式鋼材加熱炉の炉床を構成するスキッドボタン等として有用な超耐熱性を有する高Cr合金およびその合金からなる炉床部材に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 スラブ、ビレット等の鋼材の熱間鍛圧加工（熱間圧延等）に際して、これを所定温度に加熱昇温する鋼材加熱炉には、被加熱材の支持・搬送装置として、ウォーキングビームコンベアが配設されている。ウォーキングビームコンベアは、スキッドパイプの周面頂部に鋼材支持面部材としてスキッドボタン等が取り付けられた構造を有し、被加熱鋼材は、スキッドボタンの頂面に担持されて炉内を移送される。スキッドボタンは、炉内の高温酸化雰囲気（温度約1250℃以上）に対する酸化抵抗性、および重量物である鋼材の荷重に抗し得る高強度が要求される。従来より、その支持面部材として、Co含有Ni-Cr系合金鋼（例えば、40Co-20Ni-25Cr-Fe）等に代表される高合金鋼が使用してきた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 加熱炉操業は、生産性向上・鋼材の圧延品質向上等の要請から、操炉温度が高められ、近時は1300℃を越える高温操業も一般化しつつある。従来の耐熱合金は、このような高温酸化雰囲気中で安定に使用し得るものとはいえない。スキッドボタンに対する高温酸化雰囲気の影響は、スキッドパイプ内を流通する冷却水の冷却作用を強化することにより、ある程度緩和することはできるが、その冷却作用を強めることは、被加熱鋼材の加熱ムラ（スキッドボタンと接触する部分の温度低下、いわゆるスキッドマーク）の発生を助長し、後工程での品質（圧延品質等）を損なう原因となり、また炉内熱量が冷却水に奪われることによる熱経済性の著しい低下を余儀なくされる。特開平3 162545号公報には、このような高温操業に対処するための改良された耐熱合金として、60%以上のCrを含有する高Cr合金が開示されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上記公報に開示された

高Cr合金は、従来の耐熱合金鋼を凌ぐ改良された高温強度および酸化抵抗性を備えている。しかし、雰囲気温度が約1300℃を超えるような苛酷な環境に供するには、更にその高温特性を高めることが望まれる。本発明は、このような要請に応えるための改良された超耐熱高Cr合金および炉床部材を提供しようとするものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の超耐熱高Cr合金は、Cr : 70%以上、所望によりMo : 8%以下を含有し、N : 2000 ppm以下、O : 2000 ppm以下、残部実質的にFeからなる化学組成を有している。

## 【0006】

【作用】 本発明の合金は、70%以上の高Cr含有量の規定と、不純分であるNおよびOをそれぞれ2000 ppm以下に制限した効果として、1300℃ないしそれを超える高温・酸化性雰囲気においても、前記高Cr合金を凌ぐ圧縮変形抵抗性や酸化抵抗性等の高温特性を失わない。

【0007】 以下、本発明について詳しく説明する。本発明耐熱合金の成分限定理由は次のとおりである。

Cr : 70%以上

高温酸化雰囲気における強度、特に高荷重に対する圧縮変形抵抗性やクリープ変形抵抗性等を高め、かつ耐酸化性を確保するために必要である。温度約1300℃ないしそれ以上の高温酸化雰囲気での安定な使用を可能とするには、少なくとも70%であることを要する。

【0008】 N : 2000 ppm以下、O : 2000 ppm以下

本発明の合金は高融点（約1530℃以上）であり、溶解精錬工程の炉中における合金溶湯の最高温度は約1800℃を超える。このため、溶解精錬工程の合金溶湯と接触する雰囲気および炉壁耐火物から多量のNおよびOの侵入を不可避的に付随する。本発明者等の研究によれば、高Cr合金の高温特性に及ぼすNおよびOの悪影響は大であり、その量をNは2000 ppm、Oは2000 ppmにそれぞれ抑制することにより、高温特性の顕著な向上が可能となる。このため、本発明では、NおよびOの含有量をそれぞれ2000 ppm以下に制限している。

## 【0009】 Mo : 8%以下

Moは、合金の高温強度をより高める目的で所望により添加される元素である。しかし、その量が8%を超えると、合金の韌性の低下が大きく、スキッドボタン等の構造用部材としての適性が損なわれる。このため、Moを添加する場合は、8%を上限とする。

## 【0010】 Fe : バランス成分

Feは、高温酸化雰囲気に対する酸化抵抗性や強度面からは必ずしも必要とする元素ではないが、これを少量含

有することは、合金の溶解精錬操業を容易化するほか、構造部材用合金として望まれる韌性の向上に役立ち、殊に鋼材加熱炉の炉床構成部材であるスキッドボタン等のように、高荷重の衝撃が反復作用する用途に供される部材の安定性を高める効果を有する。かかる観点から、Feを約5～30%含有することは好ましいことである。

【0011】本発明の高Cr合金の結晶組織は、比較的粗大であることが、高温域での圧縮変形抵抗性等の高温強度の点から有利であり、好ましくはその粒径は約100μm以上である。その結晶粒度は铸造条件（例えば、鋳型の材種の選択）により任意に調整することができる。

【0012】次に、本発明の高Cr合金の製造工程について説明する。溶解精錬は高周波溶解法等により行うことができるが、高Cr含有で、高融点（約1530°C以上）でもあるので、溶解精錬および铸造工程では、NおよびOを所定量に抑制するための特別の措置を必要とする。すなわち、溶解精錬においては、炉内雰囲気をArガスで形成し、合金溶湯と大気との接触を遮断することが重要である。また、溶解精錬工程における炉壁耐火物からの汚染の抑制策として、ジルコニア（ZrO<sub>2</sub>）、マグネシア（MgO）、ジルコニアマグネシア（ZrO<sub>2</sub>-MgO）、スピネル（MgO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）等で炉壁をライニングすることが望ましい。更に、合金溶湯の強制脱窒・脱酸処理を必要とする。この脱窒・脱酸処理は、ミッシュメタルやフェロ・ジルコニウム（Fe-Zr）を添加することにより行われる。添加量は合金溶湯のNおよびO量に応じて適宜調整されるが、ミッシュメタルの添加量は約0.3～0.6%、Fe-Zrのそれは約0.3～0.6%であり、好ましくは両者は併用される。

【0013】本発明合金の铸造は、砂型、金型、水冷銅鋳型、黒鉛モールド等を使用して行うことができる。砂型を使用する場合は、耐熱・耐火性の点から、マグネシア、ジルコニア、ジルコニアマグネシア、またはスピネル等の材種が望ましく、また型の内面に塗型剤（ジルコン系等）を塗布することは、型と合金溶湯との反応による汚染等を防止するのに好ましいことである。金型や水冷銅鋳型等による铸造の場合のように、合金溶湯の冷却凝固速度が比較的速いために、铸造品の結晶粒度が比較的微細であるような場合において、その結晶組織を粗大粒組織（粒径約100μm以上）とするには、例えば温度約1350～1600°Cに適当時間（約10～20Hr）保持する熱処理を施せばよい。結晶粒をこのように粗大化することは、前述のように高温強度の向上に有効である。

【0014】本発明合金を適用して形成される高温用部材は必ずしもその全体を本発明合金とする必要はなく、部材の形状や使用耐用に応じて、他材種と組合せた複合体とする場合もある。例えばを図3に示すように、スキッドパイプの周面頂部に、鋼材支持面部材であるスキ

ッドボタン10を固定（溶接等）して構成されるウォーキングビームコンベアの固定・可動ビームにおけるスキッドボタン10（柱状ないし円錐台形状部材である）に本発明合金を適用する場合には、被加熱鋼材Sが接触する頂部側に本発明合金を適用する一方、底部側（スキッドパイプP内の冷却水による強い冷却作用が加わる部分）は従来の耐熱合金鋼で形成し、その頂部側のブロック11と底部側のブロック12との重ね合せ面を接合（例えば拡散接合）した積層構造を有する複合構造体とすることも可能である。

### 【0015】

#### 【実施例】

##### 【1】溶解精錬および铸造 (溶解精錬)

炉壁ライニング：ジルコニアマグネシア。

炉内雰囲気：Arガス

脱窒・脱酸処理：取鍋内にミッシュメタルおよびフェロジルコニウムを添加

ミッシュメタル 0.5%

20 Fe-Zr 0.5%

（铸造）

鋳型：砂型（ジルニア系塗型剤を塗布）

铸造サイズ：円柱形状（直径80mm、高さ120mm）。

【0016】表1左欄に供試合金の化学組成を示す。No.1～5は発明例、No.11～13は比較例である。No.11は従来の代表的耐熱合金であるCo含有Ni-Cr合金鋼（0.3C-27.1Cr-19.8Ni-40.4Co-Fe）であり、比較例No.12、No.13は発明例と同じ高Cr合金であるが、高周波溶解炉での溶解精錬を通常の条件（炉内雰囲気：大気）とし、铸造は上記と同じ条件で行って得られた合金（脱窒・脱酸が不十分で、NまたはOは200ppmを越えている）の例である。

【0017】図1は、発明例No.1の高Cr合金の铸造組織、図2は比較例No.11の高Cr合金の铸造組織をそれぞれ示している（倍率×50）。組織中に分散している黒い点は非金属介在物（図1中のそれは主として酸化クロム、図2におけるそれは酸化クロムと窒化クロム）である。図2の高Cr合金（脱窒・脱酸不十分）は、多量の窒化物、酸化物で汚染された組織を呈しているのに対し、図1の高Cr合金（発明例）は相対的に汚染の少ない組織を呈している。なお、発明例および比較例の高Cr合金の結晶粒径は約300μmである。

【0018】各供試合金铸造ブロック（铸造まま）から試験片を切出し以下の高温試験を行って表1右欄に示す結果を得た。

#### 【2】圧縮試験

円柱状試験片（直径30mm、高さ50mm）を、炉内の固定台上に直立設置して加熱保持し、試験片の上方のラムを昇降駆動し試験片の頂面に垂直方向の圧縮荷重を反復作用さ

せる。

試験温度: 1350°C、荷重: 0.5 Kg/mm<sup>2</sup>  
荷重付加バターン: 荷重0.5 Kg/mm<sup>2</sup>の負荷(10秒間)と無負荷(10秒間)を反復(荷重の負荷と無負荷との間の移行時間は各々2秒)を1サイクルとする。

荷重反復回数: 2000回、

圧縮変形量の測定: 試験片の試験前の高さ(H<sub>0</sub>)と、試験後の高さ(H)とから、次式により圧縮変形率D(%)を求める。

$$\text{圧縮変形率D(%)} = (H_0 - H) / H \times 100$$

10

【表1】

(\*)

No	化学組成(重量%)					圧縮変形量 %	引張クリープ 破断時間 Hr	酸化減量 mm/year	発 明 例
	Cr	Mo	N*	O*	Fe				
1	70.5	—	1192	956	Bal	2.50	245	1.5	
2	80.3	—	1234	1542	Bal	2.02	432	1.4	
3	87.1	—	1185	1083	Bal	0.36	789	1.1	
4	89.1	1.81	1333	1603	Bal	0.21	1290	1.5	
5	80.1	7.50	1192	1432	Bal	0.10	1420	1.7	
11	50Cr-20Ni-30Cr-Fe 耐熱					8.42	80	8.6	比 較 例
12	88.5	—	4012	2342	Bal	2.35	211	1.8	
13	84.9	1.83	2768	3001	Bal	2.95	392	1.6	

\*含有量 ppm

【0022】表1に示したとおり、発明例No. 1～5は、従来の代表的耐熱合金であるCo含有Cr-Ni合金鋼(No.11)に比し、高温域における格段にすぐれた圧縮変形抵抗性、クリープ破断強度、および耐酸化性等を有している。更に、発明例No.3～No.5は、同じ高Cr合金(但しN, O量が高い)のNo.12やNo.13大きく凌ぐ改良された高温特性を有し、また発明例No.1, No.2と比較例No.12, No.13との対比から明らかのように、発明例のものは、比較的Cr量が低くても、No.12, No.13等と同等ないしそれ以上の高温特性を有している。

### 【0023】

【発明の効果】本発明の高Cr合金は、窒素・酸素量の低減効果として、卓抜した高温圧縮強度、耐酸化性等のブリッヂ強度を具備しており、例えば鋼材加熱炉内のウオーキングビームコンベアを構成するスキッドボタン等の炉床部材として適用することにより、近時の高温操炉※

※環境に対する炉床部材の安定化、耐久性の向上・メンテナンスの軽減等の効果が得られ、また炉床部材に対する強制冷却を緩和することができ、被加熱鋼材のスキッドマークの軽減・均一加熱による鋼材圧延品質の向上等の効果、および冷却水による炉内の熱損失量の減少・省エネルギー効果等を得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の高Cr合金の铸造組織を示す図面代用顕微鏡写真(倍率×50)である。

【図2】従来の高Cr合金の铸造組織を示す図面代用顕微鏡写真(倍率×50)である。

【図3】鋼材加熱炉内のスキッドビームを示す断面図である。

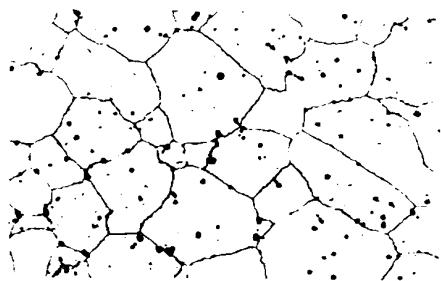
#### 【符号の説明】

10:スキッドボタン、P:スキッドパイプ、S:被加熱鋼材。

(5)

特開平7 278718

【図1】



【図2】



【図3】

